

# MAGNETIC THERMAL RECORDING MEDIUM

Publication number: JP4201392 (A)

Publication date: 1992-07-22

Inventor(s): KUBOTA TAKESHI; KOBAYASHI MASAYA +

Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD +

Classification:

- International: B42D15/10; C09D129/04; G11B5/73; G11B5/80; B42D15/10; C09D129/00; G11B5/82; G11B5/80; (IPC1-7): B42D15/10; G11B5/80

- European:

Application number: JP19900333579 19901130

Priority number(s): JP19900333579 19901130

Abstract of JP 4201392 (A)

**PURPOSE:** To ideally hide a magnetic recording layer, enhance a recognizability of recording on a thermal recording layer, increase a resolving power of the thermal recording layer, and improve a printability by a method wherein a hiding layer is laminated on the magnetic recording layer provided on one surface of a substrate, the thermal recording layer containing titanium oxide is provided on the hiding layer, and a protective layer is further provided on the thermal recording layer.

**CONSTITUTION:** A magnetic thermal recording medium 1 is provided with a substrate 2, a magnetic recording layer 3 provided on one surface of the substrate 2, a thermal recording layer 5 laminated on the magnetic recording layer 3 through a hiding layer 4, and a protective layer 6 laminated on the thermal recording layer 5. Titanium oxide is incorporated in the thermal recording layer 5 provided on the hiding layer 4. In this manner, since fine recessed parts on the surface of the hiding layer 4 are filled with the titanium oxide in the thermal recording layer 5 having a particle diameter remarkably smaller than that of aluminum powder, the surface of the thermal recording layer 5 is smoothed.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-201392

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 42 D 15/10

G 11 B 5/80

識別記号

5 0 1 E  
5 5 1 A

庁内整理番号

9111-2C  
9111-2C  
7177-5D

⑭ 公開 平成4年(1992)7月22日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑮ 発明の名称 磁気感熱記録媒体

⑯ 特 願 平2-333579

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 久 保 田 毅 東京都新宿区榎町7番地 大日本印刷株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 小 林 正 弥 東京都新宿区榎町7番地 大日本印刷株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 石川 泰男 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

磁気感熱記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

1. 基材と、該基材の片側の面に磁気記録層、隠蔽層、感熱記録層および保護層がこの順に積層され、前記感熱記録層が二酸化チタンを含有することを特徴とする磁気感熱記録媒体。

2. 前記基材の他の面に磁気記録層、隠蔽層、感熱記録層および保護層がこの順に積層され、前記感熱記録層が二酸化チタンを含有することを特徴とする請求項1に記載の磁気感熱記録媒体。

3. 前記基材の他の面に感熱記録層および保護層がこの順に積層されたことを特徴とする請求項1に記載の磁気感熱記録媒体。

4. 前記隠蔽層が金属粉体を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載の磁気感熱記録媒体。

5. 前記隠蔽層が金属薄層であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載の磁気感熱記録媒体。

6. 前記隠蔽層および前記感熱記録層の少なくとも1層にカレンダープレス加工が施されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載の磁気感熱記録媒体。

7. 前記保護層が紫外線硬化型インキを塗布して硬化させたものであることを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載の磁気感熱記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気感熱記録媒体に係り、特に感熱記録層の印字適性が良好な磁気感熱記録媒体に関する。

## 〔従来の技術〕

近年、公衆電話の利用、乗車券の購入あるいは買い物等の広い分野でプリペイドカードが使用されている。従来のプリペイドカードは基材上に磁

気記録層を有し、この磁気記録層に昇降、使用状況等を記録するものであった。しかし、使用状況等を目視して確認できるようなブリベイドカードの要望があった。このため、磁気記録層と感熱記録層とを有し、磁気記録層には磁気ヘッドによる記録を行うとともに、感熱記録層にはサーマルヘッドにより各種情報、利用状況等の可視情報を記録することのできる磁気感熱記録媒体が開発されている。従来、このような磁気感熱記録媒体の構成は、一般に基材の片面に磁気記録層、隠蔽層、感熱記録層および保護層を積層したものである。そして隠蔽層は、磁気記録層の磁性粉末による茶褐色あるいは黒色を隠蔽して感熱記録層における記録（通常、黒色の感熱発色）をより認識し易いようにするためのものである。この隠蔽層は、一般に金属粉末を含有する塗料を塗布して形成されたり、あるいは金属を蒸着して形成される。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述のような従来の磁気感熱記録媒体では隠蔽層の平滑性が低く、この隠蔽層の

上に形成される感熱記録層の平滑性も不充分なものとなっていた。このため、サーマルヘッドによる感熱記録層の記録において、サーマルヘッドと感熱記録層との距離が微妙に変動して細線がかすれたり、図形の輪郭がシャープでなくなり、記録解像度が低下してしまうという問題があった。

本発明は、上述のような事情に鑑みてなされたものであり、磁気記録層が良好に隠蔽されて感熱記録層上の記録の認識性が高いとともに、感熱記録層の解像度が高く印字適性に優れた磁気感熱記録媒体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

このような目的を達成するために、本発明は基材と、該基材の片面の面に磁気記録層、隠蔽層、感熱記録層および保護層がこの順に積層され、前記感熱記録層が二酸化チタンを含有するような構成とした。

〔作用〕

基材の片面に設けられた磁気記録層上に積層された隠蔽層の表面は微小凹凸を有し、この隠蔽層

上に設けられた感熱記録層は二酸化チタンを含有するため、二酸化チタンにより上記微小凹凸が埋められて感熱記録層の表面は平滑度の高いものとなり、保護層を介してサーマルヘッドによる感熱記録層の記録が行われても、サーマルヘッドと感熱記録層との距離が変動することがなく印字適性が大幅に向上する。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

第1図は本発明の磁気感熱記録媒体の一実施例を示す概略断面図である。第1図において、磁気感熱記録媒体1は基材2と、この基材2の片面に設けられた磁気記録層3と、隠蔽層4を介して磁気記録層3上に積層された感熱記録層5と、この感熱記録層5上に積層された保護層6とを備えるような構成を有している。

本発明は、隠蔽層4上に設けた感熱記録層5に二酸化チタンを含有させることにより、感熱記録層5の表面平滑度を大幅に向上することを最大の

特徴とする。すなわち、感熱記録層5は平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の二酸化チタンを10～40重量%の範囲で含有するものである。そして、二酸化チタンを含有することにより、感熱記録層5内の二酸化チタンがアルミニウム粉に比べ、非常に微小であるため、隠蔽層4表面の微小な凹部を埋めることにより、感熱記録層5の表面は平滑なものとなる。

基材2としては、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂フィルム、硬質塩化ビニル、硬質塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン等の合成樹脂フィルム、紙、あるいはこれらの複合基材等を使用することができる。基材2の厚さは磁気感熱記録媒体の用途に応じて適宜決めることができる。また、合成樹脂フィルムには界面活性剤、導電性カーボンブラック、蛍光増白剤、金属粉末等を含有させてもよい。

磁気記録層3は、 $\gamma$ -酸化鉄、コバルト $\gamma$ -酸化鉄、バリウムフェライト等の公知の磁性粉末をバインダー中に含有した磁気インキを上記の基材

上にグラビアコート、ロールコート、コンマコート、ダイコート、ナイフコート、シルクスクリーン等の公知のコート方法によって塗布することにより形成される。磁気インキに使用されるバインダーとしては、ポリビニルアルコール、スチレン・ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・メチルメタクリレート共重合体、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等のラテックスエマルジョンあるいはポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。このような磁気記録層3の厚さは10～15 $\mu$ m程度が好ましい。

隠蔽層4は磁気記録層3の磁性粉末による茶褐色あるいは黒色を隠蔽して感熱記録層5における記録（通常、黒色の感熱発色）をより認識し易いようにするためのものである。このような隠蔽層4としては、アルミニウム粉あるいはアルミニウムペーストをバインダー中に含有した隠蔽用インキを磁気記録層3上にグラビアコート、ロールコ

ート、コンマコート、ダイコート、ナイフコート、シルクスクリーン等の公知のコート方法によって塗布して形成することができる。ここでアルミニウムペーストは、アルミニウム粉を、ステアリン酸あるいはオレイン酸、およびミネラルスプリット等の添加剤とともにボールミル等の粉砕機で粉砕攪拌したものである。そして、隠蔽層4の厚さは1～3 $\mu$ m程度が好ましい。この場合、使用する金属粉は一般に平板状であり、平均粒子径が6～15 $\mu$ mの範囲にあるものが好ましい。

また、隠蔽層4としては、アルミニウム、鉛、亜鉛、銀、クロム、ニッケル等の金属を真空蒸着することにより形成してもよい。このように隠蔽層4を金属蒸着層とすることにより、隠蔽層4の厚さを400～1500 $\text{\AA}$ の範囲にすることができる。

隠蔽層4上に積層される感熱記録層5は、上述のような平均粒子径1 $\mu$ m以下の二酸化チタンと、フェノール性化合物（顔色剤）と、このフェノール性化合物と加熱下で反応して発色するロイコ染

料（発色剤）とをバインダー中に含有する感熱記録インキをグラビアコート、シルクスクリーン等の公知のコート方法によって塗布することにより形成される。

ロイコ染料としては、フルオラン系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の従来より感熱記録に使用されている公知のロイコ染料を使用することができ、この中でもフルオラン系が好ましい。フルオラン系ロイコ染料としては、1, 2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-3, 4-ジクロロアリニノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアリニノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチル-トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチル-トリルアミノ-

6-メチル-7-フェニチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

フェノール性化合物としては、*o*-フタル酸、ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、ビスレゾルシノールエチレンエーテル、ジレゾルシノール、 $\beta$ -レゾルシン酸エタノールアミド、没食子酸メチル、没食子酸エチル、*o*-ヨード安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、アセトアセトアミノサリチル酸、アセトアセトアミノクロロメチルベンゼンスルホン酸、トリカルバミン酸、2, 4, 6-トリヒドロキシ安息香酸、*p*-オクチルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、1, 1-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

感熱記録インキに用いるバインダーとしては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタ

クリレート、ポリブチルメタクリレート、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等を用いることができる。また、感熱記録インキには公知の種々の助剤を添加することができる。

このような感熱記録インキの塗布により形成される感熱記録層5の厚さは2~6 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、感熱記録層5には二酸化チタンの他に、焼成カオリン、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、ケイソウ土、炭素-ホルマリンフィラー、セルローズフィラー等が10~40重量%の範囲で含有されてもよい。

感熱記録層5上に覆層される保護層6は、感熱記録層5の保存性を向上するためのものであり、ポリビニルアルコール等の水溶性バインダーあるいは溶剤系バインダー中に有機顔料等の色剤、酸

化防止剤、滑剤等の添加剤を含有するインキを感熱記録層5上に塗布して形成される。また、保護層6は紫外線硬化型インキを塗布して硬化することにより形成してもよい。この場合、紫外線硬化型インキは、感光性樹脂であるプレポリマーと、光反応性希釈剤であるモノマーでビヒクルを構成し、これに光増感剤を加えてインキ化し、上記の色剤、添加剤等を含有させたものである。このように紫外線硬化型インキを用いて保護層6を形成することにより、水溶性インキを用いるよりも工程スピードを上げることができ、また溶剤系インキのような火災の危険性がなく、加熱乾燥方式に比べてエネルギーの節約ができる。このような保護層6の厚さは2~4 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、水溶性インキの上に紫外線硬化型インキを覆層して形成してもよい。

そして、本発明の磁気感熱記録媒体の磁気記録層3上に設けられた隠蔽層4、感熱記録層5および保護層6の全体の厚さは8~11 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。これにより、磁気記録層3

と磁気ヘッドとのスペースロスが小さくなり、電磁変換特性における分離損失を低くすることができる。

さらに、本発明では隠蔽層4および感熱記録層5の少なくとも1層にカレンダープレス加工を施してもよい。カレンダープレス加工はスーパーカレンダー、グロスカレンダー等の公知の手段により行うことができる。このようにカレンダープレス加工を施すことにより、磁気感熱記録媒体1の表面平滑性をさらに向上させることができる。

また、第2図は本発明の磁気感熱記録媒体の他の実施例を示す概略断面図である。第2図に示されるように、磁気感熱記録媒体1'は第1図に示される磁気感熱記録媒体の基材2の他の面にも、磁気記録層3'、隠蔽層4'、感熱記録層5'および保護層6'を同様に備えるような構成である。このような構成とすることにより、磁気感熱記録媒体の両面に磁気記録と感熱記録が可能となる。

さらに、第3図は本発明の磁気感熱記録媒体の他の実施例を示す概略断面図である。第3図に示

されるように、磁気感熱記録媒体1'は第1図に示される磁気感熱記録媒体の基材2の他の面に、感熱記録層5'および保護層6'を同様に備えるような構成である。このような構成とすることにより、磁気感熱記録媒体の裏面にも感熱記録が可能となり、可視情報等の表示エリアが拡大される。尚、この場合、基材2の他の面には磁気記録層と、この磁気記録層を隠蔽するための隠蔽層が存在しないため、感熱記録層5'には二酸化チタンが含有されていなくてもよい。

つぎに、実験例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

#### (実験例)

##### 試料-1

基材として厚さ188 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製ルミラーE-24)に下記の組成の磁気インキを用いグラビアロールコートにより磁気記録層(厚さ14 $\mu\text{m}$ )を形成し、この磁気記録層上に下記の組成の隠蔽用インキを用いシルクスクリーンコートにより隠

隠蔽層(厚さ2 $\mu$ m)を形成した。

#### 磁気インキの組成

- ・バリウムフェライト 75重量部
- ・部分ケン化塩化ビニル-酢酸ビニル  
共重合体樹脂 10重量部
- ・ポリウレタンエラストマー樹脂 10重量部
- ・ポリエステルレジン 5重量部
- ・メチルイソブチルケトン 65重量部
- ・トルエン 65重量部

#### 隠蔽用インキの組成

- ・アルミニウムペースト S a p 2 1 7 1  
(昭和アルミパウダー製) 20重量部
- ・塩化ビニル樹脂 40重量部
- ・酢酸ビニル樹脂 40重量部
- ・ブチルセロソルブ 20重量部

つぎに、上記の隠蔽層上に二酸化チタンを含有する下記組成の感熱記録インキを用いグラビアコートにより感熱記録層(厚さ6 $\mu$ m)を形成し、この感熱記録層上に下記組成の保護層用インキを用いてグラビアコートにより保護層(厚さ3

$\mu$ m)を形成して第1図に示されるような磁気感熱記録媒体(試料-1)を作成した。

#### 感熱記録インキの組成

##### [A液]

- ・ルチル型二酸化チタン 2重量部
- ・フルオラン系ロイコ染料(保土谷化学製  
T H - 1 0 6) 3重量部
- ・ポリメチルメタクリレート30%  
トルエン溶液(三菱レーヨン製ダイヤナール  
B R - 8 2) 10重量部
- ・トルエン 5重量部

##### [B液]

- ・0-フタル酸 3重量部
  - ・ポリメチルメタクリレート30%  
トルエン溶液(三菱レーヨン製ダイヤナール  
B R - 8 2) 10重量部
  - ・トルエン 5重量部
- (A液:B液:トルエンを1:1:1の割合に混合し、プロペラミキサーで攪拌した。)

#### 保護層用インキの組成

- ・ポリビニルアルコール10%水溶液 100重量部
- ・シリカ 5重量部
- ・滑剤 1重量部
- ・水 50重量部
- ・架橋剤 40重量部

#### 試料-2

隠蔽層および感熱記録層をそれぞれ形成した後、スーパーカレンダーによりカレンダープレス加工(プレス圧(線圧)300kg/cm)を施した他は試料-1と同様にして磁気感熱記録媒体(試料-2)を作成した。

#### 試料-3

アルミニウムの真空蒸着により隠蔽層(厚さ800Å)を形成した他は試料-1と同様にして磁気感熱記録媒体(試料-3)を作成した。

#### 試料-4

紫外線硬化型の保護層用インキ(露光インキ型UVS-OPニス)を用いてUVオフセット印刷

により保護層(厚さ3 $\mu$ m)を形成した他は試料-1と同様にして磁気感熱記録媒体(試料-4)を作成した。

#### 比較試料

二酸化チタンを含有しない下記組成の感熱記録インキを用いた他は試料-1と同様にして磁気感熱記録媒体(比較試料)を作成した。

#### 感熱記録インキの組成

##### [A液]

- ・フルオラン系ロイコ染料(保土谷化学製  
T H - 1 0 6) 3重量部
- ・ポリメチルメタクリレート30%  
トルエン溶液(三菱レーヨン製ダイヤナール  
B R - 8 2) 10重量部
- ・トルエン 5重量部

##### [B液]

- ・0-フタル酸 3重量部
- ・ポリメチルメタクリレート30%  
トルエン溶液(三菱レーヨン製ダイヤナール  
B R - 8 2) 10重量部

・トルエン

5重量部

(A液：B液：トルエンを1：1：1の割合に混合し、プロベラミキサーで攪拌した。)

つぎに、上記のように作成した試料-1～4および比較試料について、感熱プリンター（東芝（株）製サーマルヘッド使用）により印字を行った。また、磁気記録装置により書き込み、および読み取りを行った。その結果、本発明の磁気感熱記録媒体である試料-1～4は、いずれも優れた印字適性を有するとともに、良好な磁気特性を示した。また、カレンダープレス加工を施すことにより（試料-2）、印字適性が更に向上することが明らかとなった。これに対して、比較試料の印字適性は低く、感熱記録層に含有された二酸化チタンによる感熱記録層表面の平滑性向上の効果が明らかであった。

（発明の効果）

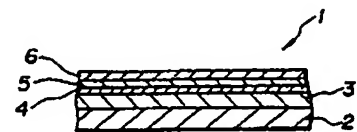
以上詳述したように、本発明によれば基材の片面に設けられた磁気記録層上に隠蔽層が積層され、この隠蔽層上には二酸化チタンを含有する感熱記

録層が積層され、さらにこの感熱記録層上に保護層が設けられていることにより、隠蔽層表面の微小凹凸が感熱記録層により吸収されて感熱記録層表面の平滑性が良好なものとなり、サーマルヘッドによる感熱記録層の記録において、サーマルヘッドと感熱記録層との距離が変動することがなく解像度が向上して印字適性が大幅に改良されるとともに、感熱記録層に含有される二酸化チタンにより磁気記録層の隠蔽がより高くなり、感熱記録層上の記録の認識性がさらに向上するという効果が奏される。

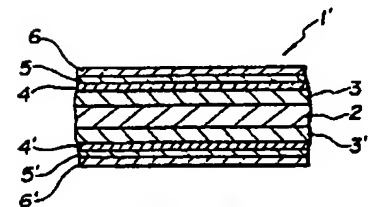
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の磁気感熱記録媒体の一実施例を示す概略断面図、第2図は本発明の磁気感熱記録媒体の他の実施例を示す概略断面図、第3図は本発明の磁気感熱記録媒体の他の実施例を示す概略断面図である。

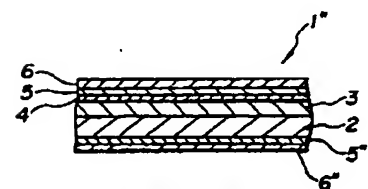
1, 1', 1''…磁気感熱記録媒体、2…基材、3, 3'…磁気記録層、4, 4'…隠蔽層、5, 5', 5''…感熱記録層、6, 6', 6''…保護層。



第1図



第2図



第3図

出願人代理人 石 川 泰 男